

# ガラス転移域で起こるゴム破壊の弾性－ 粘性転移と速度ジャンプの物理像 (後編)：スティックスリップ振動が生み出す 速度ジャンプのメカニズム

深堀 美英<sup>1\*</sup>・Kartpan SAKULKAEW<sup>2</sup>・James J.C. BUSFIELD<sup>3</sup>

## Physical Aspects for Elastic-Viscous Transition and Velocity Jump near Glass Transition Region in Fracture of Rubbers(the latter half): Mechanism of the Velocity Jump induced by Stick-slip Motion

Yoshihide FUKAHORI<sup>1\*</sup>, Kartpan SAKULKAEW<sup>2</sup> and James J.C. BUSFIELD<sup>3</sup> (<sup>1\*</sup>Queen Mary University of London, Mile End Road, London E1 4NS, UK <sup>2</sup>Department of Science Service, Physics and Engineering Programme, Rama 6 Road, Rachathewi, Bangkok 10400, THAILAND <sup>3</sup>School of Engineering and Materials Science, Queen Mary, University of London, London, E1 4NS, UK) y777-fukahori@kve.biglobe.ne.jp

Following the previous first half where the fundamental concept named the elastic-viscous transition phenomenon with velocity jump was introduced, here the authors propose a new physical aspect for the mechanism of the elastic-viscous transition and the velocity jump in comparison with the phase transition of water. The vibrational energy of the stick-slip motion converted from the additional external strain energy works as a driving force to promote the velocity jump keeping a fixed strain energy release rate  $G_{tip}$ . It is quite similar the situation when the latent heat supplied by an external heating source causes a volume jump by keeping the temperature constant in the phase transition of water from liquid to vapor.

The greatly increased vibrational energy as the crack growth rate increases might be consumed to propagate ductile fractures of the newly induced fraction of the glassy state in the glass transition process from the rubbery to glassy state, resulting in the velocity jump in the transition zone. In this process, the vibration of much higher frequency(a few KHz)generated coupled always with the stick-slip motion may expand the crack tip and initiate cavitation, and hence accelerate the tear fracture drastically ahead of the crack tip in soft visco-elastic rubbers.

(Received on April 6, 2018)

**Key Words** : Cross-Linked Rubber, Fracture Behavior of Rubber, Elastic-Viscous Transition, Strain Energy Release Rate, Stick-slip Motion, Fracture Surface Roughness, Glass-transition Velocity

### 1. は じ め に

前報(前編)<sup>1)</sup>で見たように、架橋ゴムの引裂き破壊においてガラス転移域付近ではゴムの弾性と粘性の兼ね合いによって破壊形態が3つに分かれる弾性－粘性転移<sup>2,3)</sup>が出現する。ひずみエネルギー解放率  $G_{tip}$  が小さく亀裂成長速度  $R_{tip}$  も小さい弾性域Ⅰでは破壊様式が弾性的、脆性的になるが、 $G_{tip}$  も  $R_{tip}$  も大きい粘性域Ⅲでは破壊は粘性的、延性的になる。両者の中間となる転移域Ⅱでは  $G_{tip}$  が一定であるにもかかわらず突然、系が不安定になり、応力の周期的変動(スティックスリップ振動)を伴いながら  $R_{tip}$  が2～

3桁も増大する速度ジャンプが起こる。

この後編では弾性－粘性転移における最大のテーマ(疑問点)である、“なぜ転移域Ⅱではひずみエネルギー解放率  $G_{tip}$  が一定であるにもかかわらず数桁の速度ジャンプが起こるのか、そのエネルギーはどこからどのような形で供給されるか”に焦点を当て、その物理像を明らかにしたい。その際、ゴム破壊における速度ジャンプと水の液体－水蒸気相転移における体積ジャンプとの物理的類似性を取り上げる。最後の節では実用上、危険性のある速度ジャンプ現象とそれを避けるための材料選択について議論したい。

## 2. 弾性-粘性転移で起こる破壊とスティックスリップ振動の関係

### 2.1 転移域Ⅱにおける破断面形成のメカニズム

一般的には周期的変動する入力が増えられると、その破断面には応力が高い時に亀裂成長が進み応力が低くなると成長が止まることを示す周期的条痕(ストライエーション)が残される。金属などでは動的疲労試験の1回の繰り返し変形で1個のストライエーションが形成されることが知られており、ゴムでも応力変動を反映してストライエーションが形成されると報告されている(図1)<sup>4)</sup>。ところが弾性-粘性転移の転移域ⅡのSEM写真(前報<sup>1)</sup>の図11)にはそのようなストライエーションは全く見られず、単に弾性域Ⅰと粘性域Ⅲの両破断面の混合した中間的な破断面が見られるのみである。図2<sup>2,3)</sup>はNR0-S3の転移域Ⅱのケースであるが、破断面(a)には何らのストライエーションも見られないのに応力の激しいスティックスリップ変動(b)が

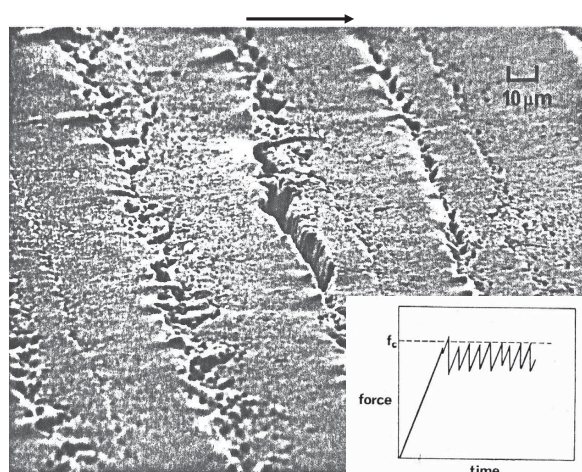


図1 周期的入力によってゴム面上に形成されたストライエーション<sup>4)</sup>; 矢印は亀裂進展方向

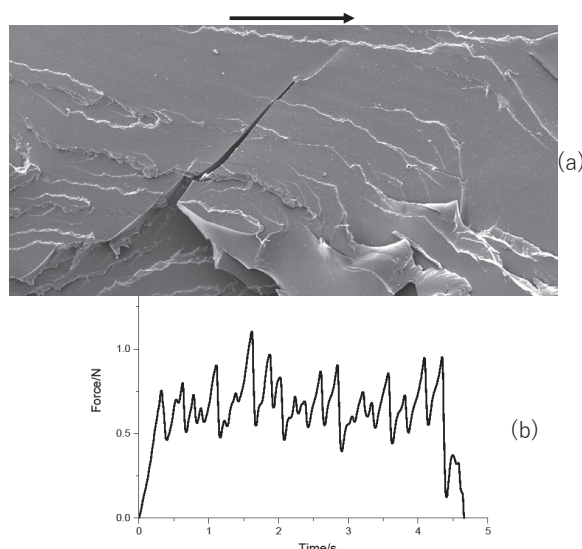


図2 NR-S3の転移域Ⅱにおける破断面(a)とスティックスリップ振動(b)<sup>2,3)</sup>; 矢印は亀裂進展方向

起こっている。つまり転移域Ⅱで見られる応力のスティックスリップ変動は、それが原因となって周期的な亀裂成長を引き起こす入力変動とは異なっていることがわかる。

前報<sup>1)</sup>の図4で述べたように、主クラック(亀裂)の先端付近では潜在欠陥も2次クラックとして成長しており、それらの中で主クラック突端に位置するものは互いに合体して拡大し、主クラックに吸収されることによって亀裂は進展する。図3<sup>5)</sup>はこのような状態で起こる主クラック先端の応力解析図(FEMシミュレーション)である。主クラックの先端付近にボイドが存在する板状ゴムの未変形メッシュ図が(a)であり、これを縦方向に100%伸長(体積一定)させたときのメッシュ図が(b)である。系の伸長変形に伴って亀裂先端ではその直交方向に強い圧縮変形の発生している様子がわかる。

図4<sup>2,3)</sup>はこのような条件下で2次クラックの切断によって形成された2つの舌状ゴム(Tang)が弾性力によって急速に(点線の矢印方向に)縮む状態を模式的に示したものである。ゴム表面に強く圧着されている舌状ゴムが弾性力によって収縮する際、ゴム表面との間で激しい摩擦滑りを起こし、このときスティックスリップ振動が発生する。つまり転移域Ⅱで見られる応力のスティックスリップ変動は破壊を引き起こす入力変動を表しているのではなく、破壊後に舌状ゴムが滑るときに発生する摩擦力変動をとらえていると考えてよい。

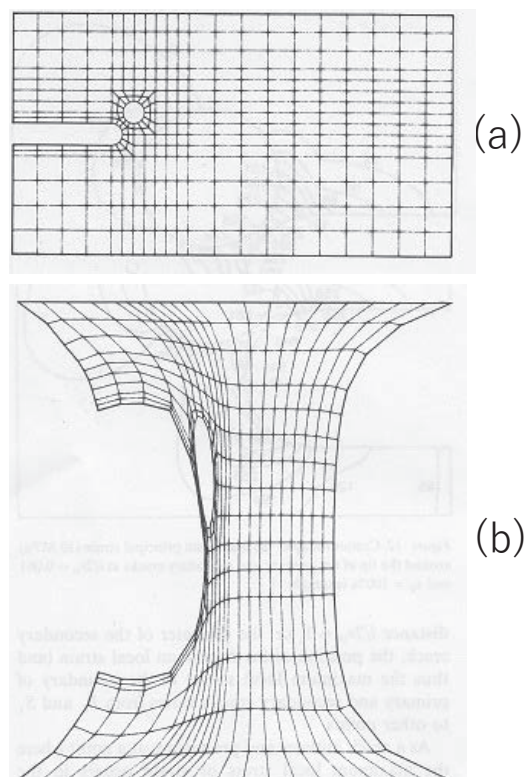


図3 主クラック先端の応力解析図(FEMシミュレーション)<sup>5)</sup>; 板状ゴムの未変形メッシュ図(a)と縦方向に100%伸長させたメッシュ図(b)



よく知られているようにゴム表面上で固体を滑らせる（または逆に固体表面上でゴムを滑らせる）と激しいスティックスリップ運動（スティックスリップ振動）が発生する。図5 (a)<sup>6,7)</sup>は摩擦力の時間依存性を示すスティックスリップ振動の一例であるが、材料の摩擦係数や垂直荷重、滑り速度、温度に依存して振動の大きさも振動数（一般的には1～数百Hz）も変化する。加えて、ゴムの摩擦滑りではス

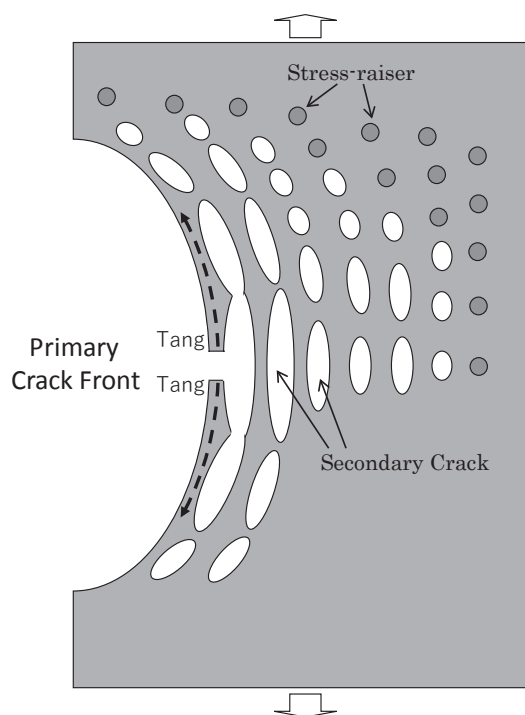


図4 主クラック先端で2次クラックの切断によって形成された2つの舌状ゴム (Tang) が弾性力によって点線の矢印方向に縮むときの模式図<sup>2,3)</sup>

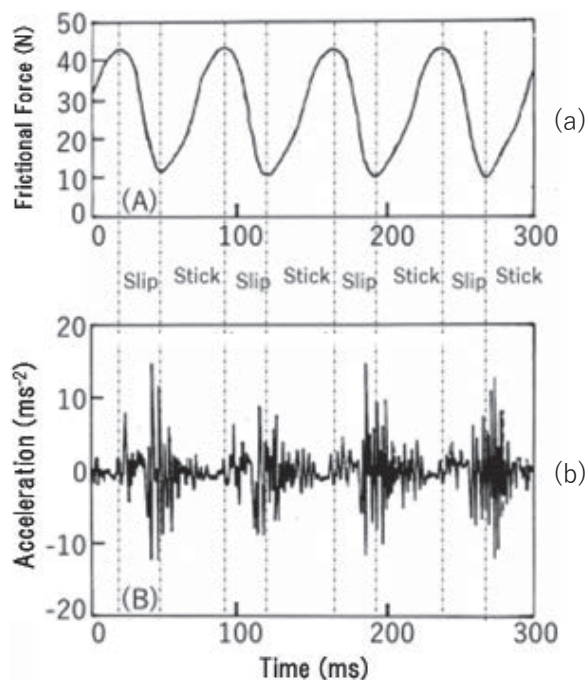


図5 ゴムの摩擦滑りで発生するスティックスリップ振動 (a) と高周波振動 (b)<sup>6,7)</sup>

ティックスリップ振動とともに高周波振動が発生する。図5 (b)<sup>6,7)</sup>は図5 (a) に連動して発生した高周波振動であり、高周波振動の振動数は外的条件には影響されないで材料の持つ固有振動数 $f_0 (= (1/2\pi)\sqrt{k/m})$ に一致する（数KHz）。なお、 $k$ ,  $m$ は系のバネ定数、質量。つまり転移域Ⅱでは入力（ひずみエネルギー）が亀裂進展と同時に2種類の振動をも生み出しているということである。

## 2.2 転移域Ⅱで発生するスティックスリップ振動の特性

ところで極めて重要な現象であるが、転移域Ⅱで発生するスティックスリップ振動ではその振動数が亀裂成長速度に比例するという特性を持っている。図6<sup>3)</sup>は未充填SBR (SBR0-S1, SBR0-S3) と未充填NR (NR0-S1, NR0-S3) の4種類の配合ゴムで発生するスティックスリップ振動の振動数 $f$ と亀裂成長速度 $\dot{G}$ （したがって $R_{tip}$ ）の関係を対数表示したものである。log $\dot{G}$ 軸上の一点鎖線で区切られた各領域において、領域Ⅰでは $\dot{G}$ の増加に対して振動数がわずかに増加するが領域Ⅲでは振動数は一定である。領域Ⅱでは両者の関係が45°の勾配を持つ直線で表される。つまり領域Ⅱでは振動数 $f$ は $\dot{G}$ に比例し、亀裂成長速度が3.5桁増加する間にスティックスリップ振動の振動数も3.5桁増加する。

さらに、振動エネルギーが振動数の2乗に比例することを考えると領域Ⅰから領域Ⅲに移るに際し振動エネルギーは7.0桁増加する。つまり、転移域Ⅱで実際に系に加えられているひずみエネルギーはlog $G_{tip} \sim \log R_{tip}$ 線図（前報<sup>1)</sup>の図9）の平坦域の $G_{tip}$ を生み出すと同時に、線図には現れない2種類の振動を生み出しており、その振動エネルギーは平坦域の亀裂成長速度 $\dot{G}$ の2乗に比例して増大するということである。ここにこそゴム破壊の弾性-粘性転移における最大テーマである、“なぜ転移域Ⅱではひずみエネルギー解放率 $G_{tip}$ が一定であるにもかかわらず、突然、2～3桁の亀裂成長速度の増加（速度ジャンプ）が起こるか”に答え

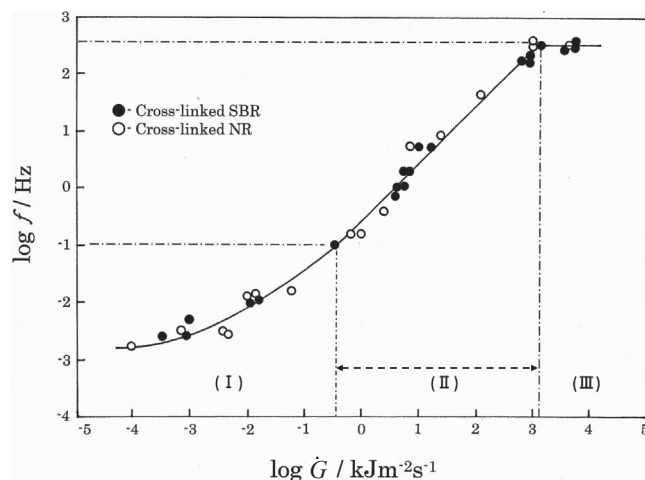


図6 未充填SBR (SBR0-S1, SBR0-S3) と未充填NR (NR0-S1, NR0-S3) の4種類の配合ゴムで発生するスティックスリップ振動の振動数 $f$ と亀裂成長速度 $\dot{G}$ （ $= R_{tip}$ ）の関係<sup>3)</sup>

る最重要ポイントがある。

### 3. 水の液相-気相転移とゴム破壊の弾性-粘性転移の類似性

#### 3.1 水の液相-気相転移 (体積ジャンプ) の物理的解釈

さてゴムの破壊における速度ジャンプのメカニズムを考える上で参考になるのが水の液相-気相転移である。水の相転移現象は一般には物理化学的に解説されるが、これを物理現象としてとらえると面白い。図7は水の液相-気相転移を表す図であり、臨界温度 ( $T_c$ )、臨界圧力 ( $P_c$ ) 以上の温度、圧力では液相と気相の区別はないが、 $T_c$ 、 $P_c$  以下の温度、圧力では液相 (水) と気相 (水蒸気) が共存する領域が現れる。例えば100℃、1気圧の条件下では水から水蒸気に移る時、物質状態の変化としては体積が1,700倍増加する (体積ジャンプ)。一方、両者の持つエネルギー状態の変化としては水が水蒸気になると分子は高エネルギー状態になるので、水から水蒸気に変化するにはこの高エネルギー状態になるために外界から気化熱 (潜熱) を吸収する必要がある。この潜熱がどこから来るかと言えば、この系を取り囲む熱機関 (断熱系ではない) から常に供給される熱が水の温度を100℃に保った上で、余分の熱を潜熱に振り分けていると考えればよい。

図7で今一つ重要なことは、この相転移図が水から水蒸気への体積増加 (体積ジャンプ) を促進する温度 (膨張作用) とそれを阻止する圧力 (圧縮作用) のせめぎ合いの結果を示していることである。1気圧という圧縮条件では100℃という熱エネルギー源を得て初めて水中から多量の水蒸気が飛び出 (揮発) して2相共存状態になるが、圧縮作用のもっと大きい2気圧ではさらに高温 (約122℃) の熱エネルギー源を得た時、逆に0.5気圧では約82℃の熱エネルギー源でも同様の水蒸気相への移行が起こる。

#### 3.2 水の液相-気相転移から類推されるゴム破壊の弾

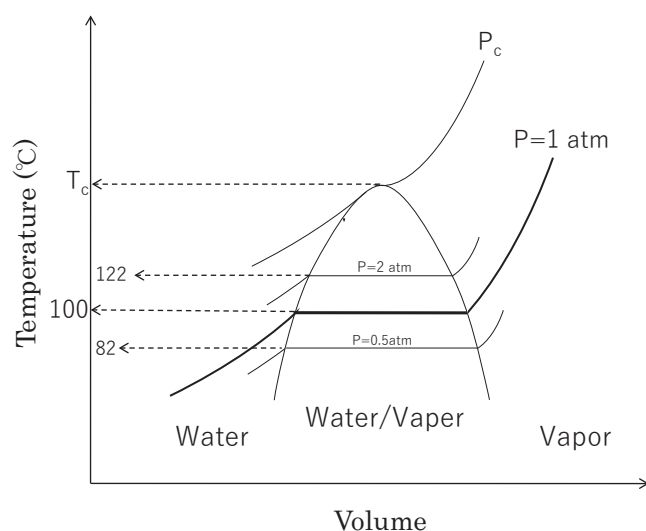


図7 水の液相-気相転移図

#### 性-粘性転移

そこで水の液相-気相転移とゴム破壊の弾性-粘性転移の類似性を考えてみたい。前報<sup>1)</sup>で取り上げたように、亀裂先端で起こるひずみエネルギー解放率  $G_{tip}$  と亀裂成長速度  $R_{tip}$  の関係を示す  $\log G_{tip} \sim \log R_{tip}$  線図において、弾性域 I と粘性域 III では共に指数則 ( $G_{tip} = R_{tip}^n$ ) が成り立ち両域の  $n$  値の比は  $n_{III}/n_I = 7$  である (図8)。さて図8において、領域 I と領域 III の  $\log R_{tip}$  軸上での亀裂成長速度の増加を  $\log \Delta R_I$ ,  $\log \Delta R_{III}$ 、これらを生み出すひずみエネルギー解放率の増加を領域 I では  $\log \Delta G^I$ 、領域 III では  $\log \Delta G^{III}$  とすると、両方の領域で等しい亀裂成長速度の増加 ( $\log \Delta R_I = \log \Delta R_{III}$ ) をもたすために必要なひずみエネルギー解放率増加の比は  $\log \Delta G^{III} / \log \Delta G^I = 7$  となる。つまり亀裂成長速度増加をもたすのにガラス状態 (領域 III) はゴム状態 (領域 I) よりはるかに大きなひずみエネルギー解放率が必要であり、これを破壊エネルギーの大きさで表現すれば、“ガラス状態はゴム状態よりはるかに高破壊エネルギー状態にある”ことになる。これは水の液相-気相転移において水蒸気の水よりはるかに高エネルギー状態にあるのと同じ意味を持っている。

そこでゴム破壊の転移域 II で弾性域 I から粘性域 III に移行する変化を水の相転移に合わせてまとめてみたい。物質変化としてはガラス転移に伴うゴム状態からガラス状態への変化 (高弾性化、高密度化) が起こる。破壊に要するひずみエネルギーとしては低エネルギー (ゴム) 状態から高エネルギー (ガラス) 状態へ移行するのに余分のひずみエネルギーが必要である。他方、亀裂成長を促進する要因であるひずみエネルギー解放率  $G_{tip}$  と亀裂成長に抵抗するヒステリシスロス  $\Phi$  のせめぎ合いとして粘性-弾性転移図ができあがっている。これは水の相転移における温度と圧力の関係 (図7) と同じである。図9はロス関数  $\Phi$  の変数として描いた弾性-粘性転移図である。例えば  $\Phi = 20$  の場合、ゴム状態の (低エネルギー的) 破壊に混じってガラス状態の (高エネルギー的) 破壊が現れる  $G_{tip}$  の大きさが図中の

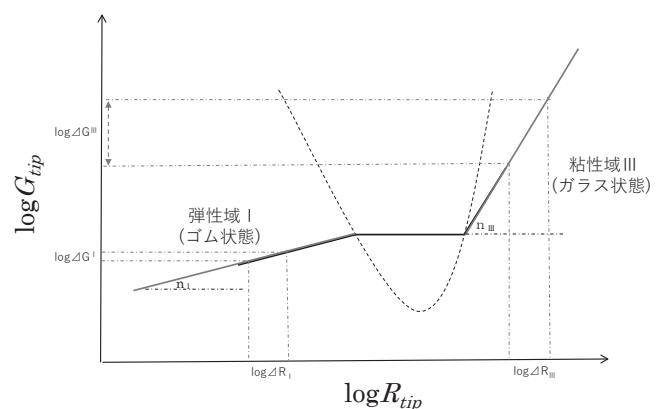


図8 弾性域 I と粘性域 III で成り立つ指数則 ( $G_{tip} = R_{tip}^n$ ) における  $n$  値 ( $n_{III}/n_I = 7$ ) の違いが生み出す  $\log \Delta G^I$  と  $\log \Delta G^{III}$  の差異

$G_{\Phi=20}$ であるとすれば、抵抗要素がもっと大きい $\Phi=100$ ではガラス状態の破壊が現れる $G_{\text{tip}}$ 値は $G_{\Phi=100}$ まで増大し、逆に抵抗要素が小さい $\Phi=5$ では $G_{\text{tip}}$ 値が $G_{\Phi=5}$ に低下する。この結果、弾性-粘性転移では $\Phi$ の大きい材料ほど転移域IIの $G_{\text{tip}}$ 値が高くなる。

#### 4. 架橋ゴムの破壊における弾性-粘性転移と速度ジャンプの物理像

##### 4.1 速度ジャンプのメカニズム

最初に架橋ゴムのガラス転移現象を復習したい。図10に示すようにガラス転移域ではゴム状態 (A) からガラス状態 (B) に移る間に弾性率 ( $E'$ ) が3~4桁増加する。一方、粘性による力学的応答のズレによるエネルギー消費を意味する $\tan\delta$ はこの領域で極大値を持つ。さてここで1つの仮説を導入する。一般的には弾性率 ( $E'$ ) の変化 (図10のS字形曲線) は速度増加に伴って系全体の弾性率が平均的 (均一) に変化する結果ととらえる。しかし見方を変えると、弾性率変化を (平均的な弾性率増大ではなく) 低弾性のゴム状物質中に高弾性のガラス状物質が順次、増加する過程ととらえ直すことができる。図11はハード相 (H) と

ソフト相 (S) の2相系複合モデルの内、直列系と並列系における弾性率 ( $E$ ) がハード相の分率 $\phi$ の増加に伴って変化する様子を示している。実在の複合体の弾性率は $\phi$ が非常に小さいときは直列モデル、 $\phi$ が非常に大きいときは並列モデルで近似でき、その中間の組成では $\phi$ の増加に伴い直列系から並列系に変化するS字形曲線 (図中の点線) になる。

そこで図11と同様なことが図10の弾性率 ( $\log E'$ ) 曲線でも起こっていると想定する。つまりガラス転移域でゴム状態からガラス状態への移行はゴム状物質の一部が次々にガラス状物質に置き換わる過程と考える。そうであるなら亀裂成長に必要なひずみエネルギーはゴム状態 (領域I) に比べてガラス状態 (領域III) の方がはるかに大きい (図8) ため、転移域IIにおいて弾性域Iから粘性域IIIへの転移が起こるには新しく生まれたガラス状物質の亀裂成長に必要な (余分の) ひずみエネルギーが外界から供給されているはずである。“弾性-粘性転移図を一見すると転移域IIにおける入力ひずみエネルギー解放率 $G_{\text{tip}}$ のみに見えるが、実はこれ以外に転移に必要なひずみエネルギーが常に余分に供給されていて、そのエネルギーがスティックスリップ振動エネルギーに変換されている”ということである。

このことを模式的に示したのが図12である。 $\log G_{\text{tip}} \sim \log R_{\text{tip}}$  線図で弾性域Iから転移域II ( $A_1$ ) に入るとひずみエネルギー解放率 $G_{\text{tip}}$ は $A_2$ 、さらには $A_3$ に向かって増加しようとするが、ここでスティックスリップ振動が発生するため $G_{\text{tip}}$  ( $A_1$ ) を超えるひずみエネルギーは振動エネルギー

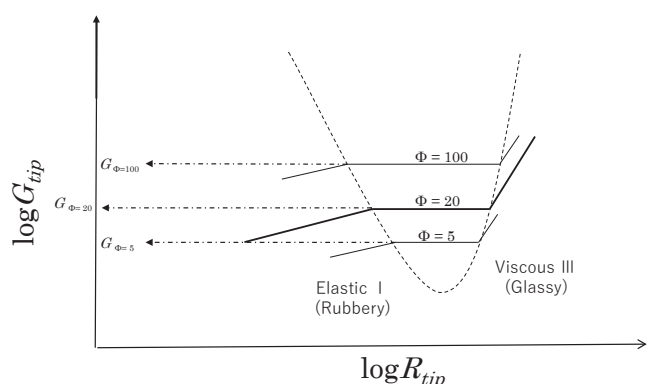


図9 ロス関数 $\Phi$ を変数としたときの弾性-粘性転移図

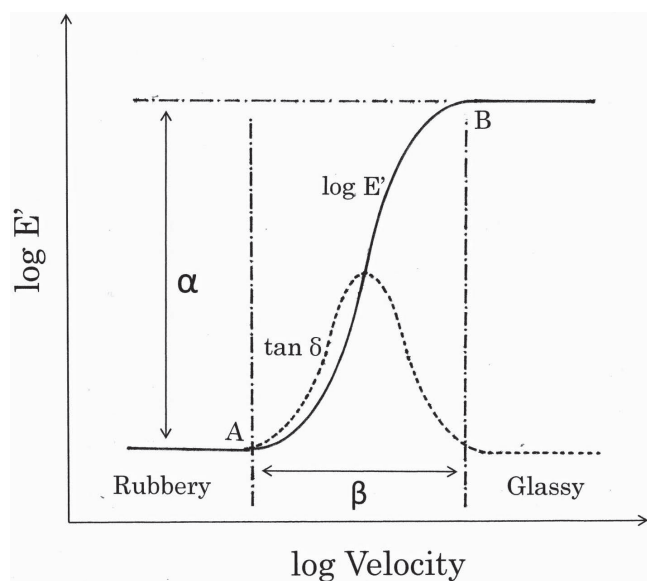


図10 架橋ゴムのガラス転移域で起こる弾性率 ( $E'$ ) と $\tan\delta$ の変化

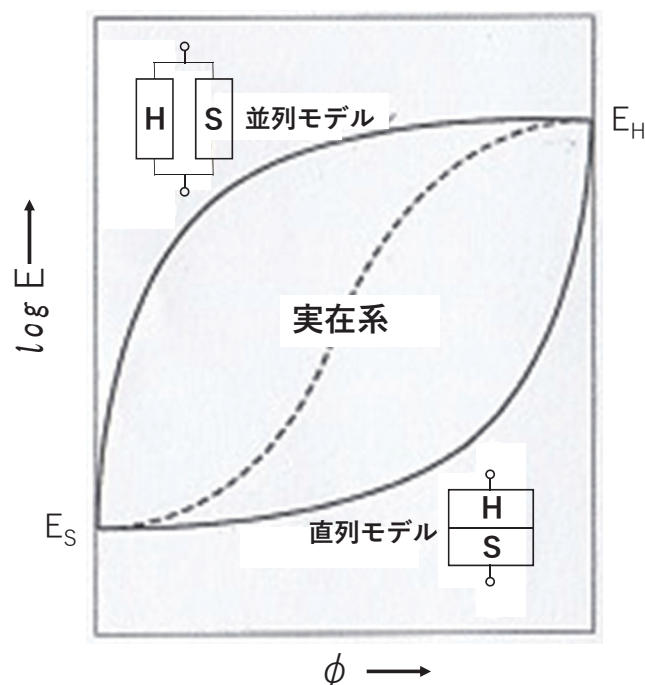


図11 ハード相 (H) とソフト相 (S) の2相複合モデルで直列系、並列系および実在系における弾性率 $E$ とハード相分率 $\phi$ の関係



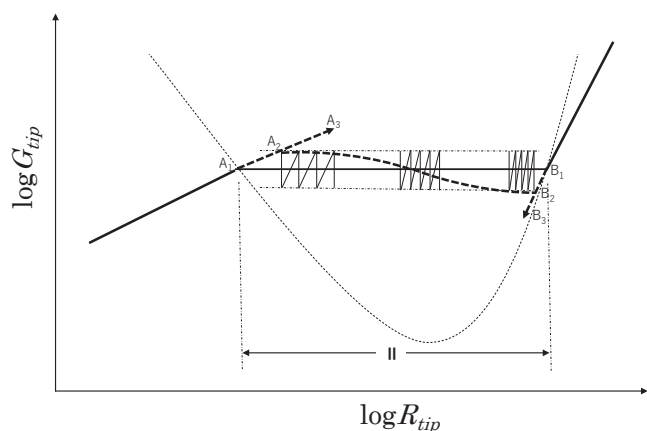


図12 転移域Ⅱで起こるひずみエネルギーによるスティックスリップ振動の励起および過飽和現象発生の様式図

に変換され、 $G_{tip}$ 値は $A_1$ 以上にならない。水の相転移で外部から加え続けられる熱の内、水の温度を一定に保つ以上の熱エネルギーは潜熱に変換されるのと同じである。逆に粘性域Ⅲから転移域Ⅱ ( $B_1$ ) に入る時、ひずみエネルギー解放率  $G_{tip}$  は  $B_2$ ,  $B_3$  に向かって減少しようとするが振動エネルギーの発生と供給によって  $B_1$  以下の  $G_{tip}$  値にはならない。この結果、転移域Ⅱでは  $G_{tip}$  がほぼ一定の値になる。ただし前報<sup>1)</sup>の図8、図9を詳細に見ると  $\log G_{tip} \sim \log R_{tip}$  線図は図12に記した負勾配の曲線(点線)になる傾向がある。これは水-水蒸気相転移でも起こる過飽和現象に対応していると考えられ、転移域Ⅱは非常に不安定なプロセスではあるが時間平均としては  $A_1 - B_1$  ラインに収束すると思われる。

#### 4.2 亀裂進展を大幅に加速する高周波振動

最後に振動エネルギーと亀裂成長の関係を考えてみたい。このためには振動が破壊を加速する2つの現象を考えるとわかりやすい。1つは金属や歯などの切削加工に超音波を加える振動切削法<sup>8)</sup>であり、超音波振動を加えると振動によって発生した衝撃力が刃先を開き亀裂成長を促進するため、切れ味が格段に向上する。今一つは液体に超音波振動を加えると媒質が引きちぎられて空洞が生じるキャビテーション(空洞化)現象<sup>9)</sup>である。液中に超音波振動を加えると振動の圧力サイクルによって液体中で高速の正・負の圧力変動が起こり、負圧時に液体が引き裂かれて空洞を生じ、一転して正圧時には液圧によって空洞が消滅するときに強い衝撃波を発生する。この衝撃波によって固体表面に付着した異物(汚れ)を剥離させるのが超音波洗浄である。この両ケースで使用される超音波の振動数は10～数十KHzである。

一方、前報<sup>1)</sup>の図12や本報の図5で見られたスティックスリップ振動の振動数は0.1～数百Hz、これに連動する高周波振動も数KHzであり、超音波に比べるとかなり低振動数である。ただしヤング率が数十～数百GPaのセラミックや金属に比べてガラス状高分子(数～十GPa)やゴム(数

～数十MPa) ははるかに低弾性体であるため、破壊に必要なひずみエネルギーもはるかに小さくてよい。また超音波切削などの高速破壊に比べると本報で取り扱うゴムやガラス状高分子の亀裂進展ははるかに遅い破壊である。このためゴム破壊における速度ジャンプを起こすのに必要な振動数と振動エネルギーはこれで十分なレベルと考えたい。以上を総合して、“転移域Ⅱでは  $\log G_{tip} \sim \log R_{tip}$  線図における  $R_{tip}$  値は一定であるが、同時に励起されるスティックスリップ振動と高周波振動が次々に空洞(2次クラック)を形成し破壊を加速することが亀裂成長速度を数桁も速くする速度ジャンプを引き起こしている”と結論付けたい。

### 5. 突然の速度ジャンプが懸念される破壊現象とその対策

#### 5.1 粘着テープのはく離で起こるスティックスリップ振動と速度ジャンプ

架橋ゴムの引裂き破壊における弾性-粘性転移と速度ジャンプに非常によく似た現象が粘着テープのピーリングでも起こることが古くから知られている<sup>10-12)</sup>。山崎と戸田の報告による図13<sup>13)</sup>は、NR系架橋粘着剤とPETフィルム の支持体で構成された粘着テープを被着体表面に張り付けた後、粘着テープをはく離させる試験を行った時の剥離力と剥離速度の関係である。図中の  $B_1$  領域では粘着剤内部で破壊が起こる凝着はく離、 $B_2$  領域では被着体表面と粘着剤の間で破壊する界面はく離であり、破壊様式としては  $B_1$  領域、 $B_2$  領域共にはく離力が速度とともに増加する安定破壊であった。ところが剥離力がある値に達する ( $B'$  領域) と突然、系が不安定になって激しいスティックスリップ振動が発生し大きな速度ジャンプが起こる。

さてこの現象とゴム破壊における速度ジャンプには共通

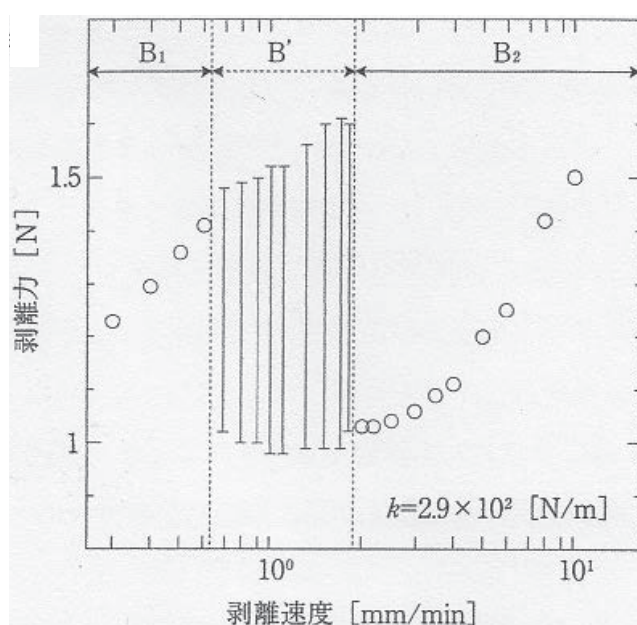


図13 粘着テープのはく離試験で起こる激しいスティックスリップ振動と速度ジャンプ<sup>13)</sup>

のメカニズムが働いているととらえたい。ここで起こるスティックスリップ振動がゴム破壊で起こるスティックスリップ振動よりはるかに激しいのは粘着力の違いによる。架橋ゴムは架橋相と非架橋相がマクロに相分離していて非架橋相の粘着性が摩擦滑り時にスティックスリップ振動を励起する<sup>14-16)</sup>が、強粘着の粘着テープの摩擦滑りではさらに激しいスティックスリップ振動が起こる。またB<sub>1</sub>領域の高い離力に比べてB<sub>2</sub>領域入口の離力がかなり低い(大きな負勾配になる)のは、B<sub>2</sub>領域では(凝着はく離より弱い)界面はく離が起こるためと思われる、もしB<sub>2</sub>領域でも凝着はく離が測定されるなら負勾配の程度はかなり小さくなると推測される。

## 5.2 ゴム製品で懸念される速度ジャンプの危険性とその対策

図14<sup>17)</sup>は架橋ゴムの動的疲労試験で得られる亀裂成長速度( $dc/dn$ )とひずみエネルギー解放率 $G$ の関係であり、試験片形状によって若干のバラツキはあるが明らかな速度ジャンプが見られる(図8に比して縦軸、横軸の関係が逆表示)。つまり動的な入力の場合もひずみエネルギー解放率がある大きさに達するか、動的変形速度がある高速度域に入ると突然、亀裂進展が速度ジャンプを起こす可能性がある。このため屈曲疲労性を重視する防振ゴムや免震ゴムでは入力速度や入力大きさに注意が必要である。タイヤでは2つの点に注意すべきであろう。まずは直接的な屈曲疲労であり、トレッドゴムやサイドウォールゴムが突然の疲労破壊やセパレーションを起こしかねない。今一つは摩耗であり、一般に摩耗速度は亀裂成長速度( $dc/dn$ )に比例

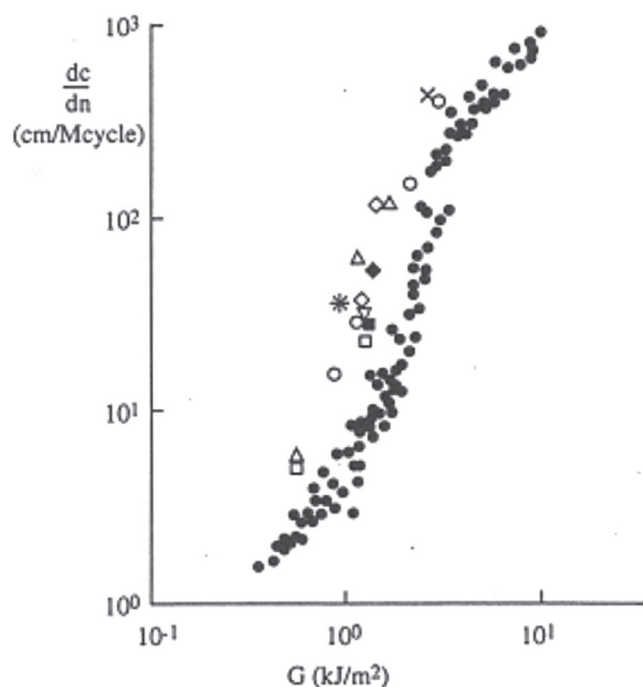


図14 亀裂成長速度とひずみエネルギー解放率 $G$ の関係において動的試験でも発生する速度ジャンプ<sup>17)</sup>

するので高速走行時に速度ジャンプが起こると急激な摩耗増加につながりかねない。

そこでこのような現象を避けるには材料選択上、どうすべきかを考えたい。架橋ゴムの破壊を支配する2大要素はひずみエネルギー解放率とヒステリシスロス $\Phi$ であり、 $\Phi$ の大きい材料であれば高い入力になるまで速度ジャンプは起こらない。一方、亀裂成長速度( $dc/dn$ )自体も強く $\Phi$ の影響を受ける。例えば熱可塑性エラストマーに架橋を導入すると $\Phi$ 値が大幅に低下し、図15<sup>18)</sup>では架橋導入熱可塑性エラストマーの $dc/dn$ 値が格段に大きくなるのがわかる。同様の現象はカーボンブラック充填ゴム<sup>19)</sup>でも起こる。したがって材料の $\Phi$ を大きくすることが重要なポイントになり、架橋法の工夫が重要である。特に酸化亜鉛の功罪には注意すべきである。酸化亜鉛は効果的な架橋を生み出すが、一方では硫黄が集中する酸化亜鉛塊<sup>20)</sup>はしばしば破壊の起点<sup>21)</sup>になる。さらに、充填材やゴム種の選択においては製品に加えられる負荷の様式(定荷重か定変形か)や負荷の大小によって材料間の破壊特性の優劣が逆転する場合があり、材料特性と負荷条件の関係に注意を払う必要がある。一方、高ヒステリシスロス材料は動的負荷では高発熱を伴うことにも留意すべきであろう。

## 6. ま と め

1) 架橋ゴムの引裂き破壊においてガラス転移域付近では破壊形態が3つに分かれる弾性-粘性転移が出現する。ひ

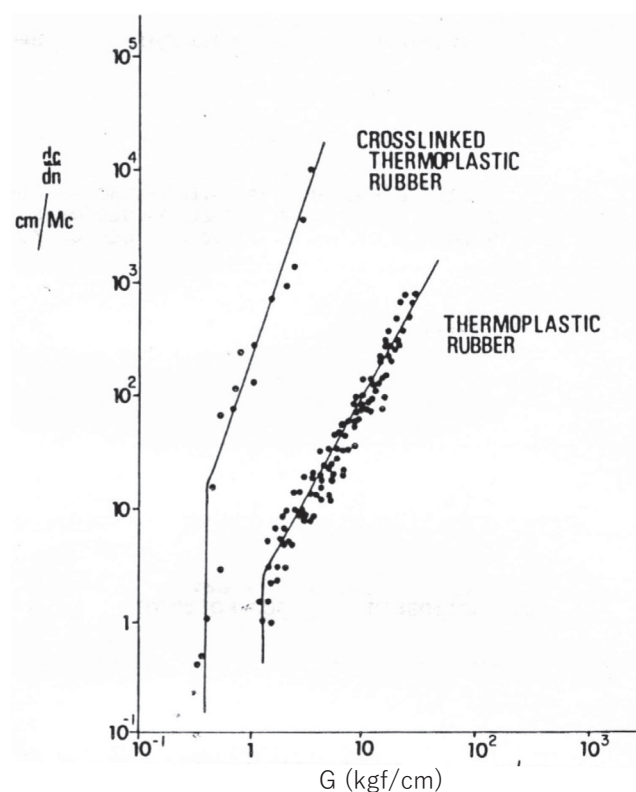


図15 架橋導入( $\Phi$ 低下)が熱可塑性エラストマーの $dc/dn$ 値を大幅に増大させた実例<sup>18)</sup>



ずみエネルギー解放率 $G_{tip}$ が小さく亀裂成長速度 $R_{tip}$ も小さい弾性域Ⅰでは破壊様式は弾性的、脆性的、 $G_{tip}$ も $R_{tip}$ も大きい粘性域Ⅲでは破壊は粘性的、延性的になる。両者の中間となる転移域Ⅱでは破壊様式は領域Ⅰと領域Ⅲの混合状態であるが、 $G_{tip}$ が一定であるにもかかわらず突然、応力の周期的変動（スティックスリップ振動）が起こり、 $R_{tip}$ が2～3桁も増大する速度ジャンプが起こる。

2) 弾性-粘性転移図 ( $\log G_{tip} \sim \log R_{tip}$  線図) は亀裂成長を促進するひずみエネルギー解放率 $G_{tip}$ と亀裂成長に抵抗するヒステリシスロス $\Phi$ の綱引きで決まり、 $\Phi$ 値が大きい ( $\tan \delta$ の幅が大) ほど転移域Ⅱにおける平坦域の幅が広く平坦域の $G_{tip}$ 値が高くなるため、全体としてはV字形曲線を描く。

3) 転移域Ⅱでは系に加えられるひずみエネルギー（入力）は $\log G_{tip} \sim \log R_{tip}$  線図における $G_{tip}$ 値を一定に保ち、同時に、余分のひずみエネルギーが常にスティックスリップ振動を励起し、この振動エネルギーが速度ジャンプに必要な推進力を生み出している。実際には、スティックスリップ振動とそれに連動する高周波振動が亀裂先端で次々に2次クラックを形成し亀裂成長を促進することが数桁の速度ジャンプを可能にしている。

4) この現象は水の液相-気相転移（水と水蒸気の共存状態）における水から水蒸気への移行で、外界から供給される熱が水の温度を一定に保ち、同時に余分の熱が水を水蒸気に変える（体積ジャンプを生み出す）潜熱として消費される現象に酷似している。

5) ゴムの動的な屈曲疲労でも同様の速度ジャンプが起こる。ひずみエネルギー解放率がある大きさに達するか、動的変形速度がある高速度域に入ると亀裂成長が速度ジャンプを起こし、屈曲疲労速度や摩耗速度が突然、急激に増大する可能性がある。防振ゴムや免震ゴム、タイヤではこのことに十分、留意すべきである。

6) このような危険性をできるだけ避けるには材料のヒス

テリシスロス $\Phi$ を大きくすることが重要である。架橋法や充填材添加の最適化、さらには対象となる製品に加えられる負荷様式との兼ね合いで材料の破壊特性を最適化する必要がある。

## References

- 1) Fukahori, Y.; Sakulkaew, K.; Busfield, J.J.C.: Nippon Gomu Kyo-kaishi, **91**, 185 (2018)
- 2) Fukahori Y.; Sakulaew K.; Busfield J.J.C.: Polymer: **54**, 1905 (2013)
- 3) Fukahori Y.; Sakulaew K.; Busfield J.J.C.: Polymer **125**, 30 (2017)
- 4) Lake, G.J.; Yeoh, O.H.: J. Polym. Sci., Part B, Polymer Physics, **25**, 1157 (1987)
- 5) Fukahori, Y.; Seki, W.: J. mater. Sci.: **29**, 2767 (1994)
- 6) Fukahori, Y.; Yamazaki, H.: Wear, **171**, 195 (1994)
- 7) Fukahori, Y.; Yamazaki, H.: Wear, **178**, 109 (1994)
- 8) Igarashi, K.; Sato, M.; Kakinuma, Y.: Adv. Mater. Res., **325**, 482 (2011)
- 9) Kodama, T.; Tomita, Y.: J. Biomech. Sci. Eng., **4**, 124 (2009)
- 10) Aubrey, D.W.; Sherriff, M.: J. Polym. Sci., Polymer Chem., **18**, 2597 (1980)
- 11) Maugis, D.: J. Materials Sci., **20**, 3041 (1985)
- 12) Barquins, M.; Ciccotti, M.: J. Adhesion and Adhesives, **17**, 65 (1997)
- 13) Yamazaki, Y.; Toda, A.: Physica D., **214**, 120 (2006)
- 14) Wu-Bavouzet, F.; et al.: J. Adhesion, **83**, 761 (2007)
- 15) Fukahori, Y.; Liang, H.; Busfield, J.J.C.: Wear, **265**, 387 (2008)
- 16) Fukahori, Y.; Gabriel, P.; Busfield, J.J.C.: Wear, **269**, 854 (2010)
- 17) Lake, G.J.: Rubber Chem. Technol., **68**, 435 (1995)
- 18) Whittaker, R.E.: "Elastomers Criteria for Engineering Design" (1979), Ed. Hepburn, C.; Reynolds, R.J.W., Appl. Sci. Pub., p79
- 19) Lake, G.J.; et al.: "Use of Rubber in Engineering" (1966), Ed. Allen, P.W., MacLaren & Sons, p56
- 20) Dohi, H.; Horiuchi, S.: Polymer, **48**, 2526 (2007)
- 21) Le Cam, J.B.; et al.: Macromolecules, **37**, 5011 (2004)

## 日本語表記参考文献

- 1) 深堀美英; Sakulkaew, K.; Busfield, J.J.C.: 日本ゴム協会誌, **91**, 185 (2018)



深堀 美英; ロンドン大学クイーンメリーカレッジ, Visiting Academic Staff, 工博 (PhD). 1970年, 九州大学工学部応用化学科修士卒, 1970年～2003年, (株)ブリヂストン, (株)一条工務店, 1974年～1976年, ロンドン大学留学, PhD取得. 2003年～2010年, ロンドン大学客員教授, 2011年より現職. 専門は, 高分子物性, 高分子の破壊力学, 免震技術. 日本ゴム協会エラストマーの補強分科会主査.



SAKULKAEW, Kartpan : Department of Science Service, Physics and Engineering Programme (Rama 6 Road, Rachathewi, Bangkok 10400, THAILAND), Senior Scientist, PhD. Personal Career: 2013, graduated from a PhD course of Queen Mary, University of London. Fields of Specialty: Characterization of rubber materials, Fracture of rubbers



BUSFIELD, James J.C.: School of Engineering and Materials Science, Queen Mary, University of London (London, E1 4NS, UK), Professor, PhD. Personal Career: 1989, graduated from a master course of Oxford University 2000, graduated from a PhD course of Queen Mary, University of London. Fields of Specialty: Rubber physics and engineering, Fracture mechanics of rubbers, Modeling of reinforced composites.